

Verfahren zur Gewinnung eines unter hohem Druck stehenden Sauergasstroms durch Entfernung der Sauergase aus einem Fluidstrom

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Gewinnung eines unter hohem Druck stehenden Sauergasstroms durch Entfernung der Sauergase aus einem Fluidstrom.

10 In zahlreichen Prozessen in der chemischen Industrie treten Fluidströme auf, die Sauergase, wie z.B. CO₂, H₂S, SO₂, CS₂, HCN, COS oder Mercaptane als Verunreinigungen enthalten. Bei diesen Fluidströmen kann es sich beispielsweise um Gasströme wie Erdgas, Raffineriegas oder Reaktionsgase handeln, die bei der Oxidation organischer Materialien, wie beispielsweise organische Abfälle Kohle oder Erdöl, oder bei der 15 Kompostierung organischer Substanzen enthaltender Abfallstoffe entstehen.

Die Entfernung der Sauergase ist aus unterschiedlichen Gründen von besonderer Bedeutung. Beispielsweise muss der Gehalt an Schwefelverbindungen von Erdgas durch geeignete Aufbereitungsmaßnahmen unmittelbar an der Erdgasquelle reduziert werden, denn auch die Schwefelverbindungen bilden in dem vom Erdgas häufig mitgeführten Wasser Säuren, die korrosiv wirken. Für den Transport des Erdgases in einer Pipeline müssen daher vorgegebene Grenzwerte der schwefelhaltigen Verunreinigungen eingehalten werden. Die bei der Oxidation organischer Materialien, wie beispielsweise organische Abfälle, Kohle oder Erdöl, oder bei der Kompostierung organischer Substanzen enthaltender Abfallstoffe entstehenden Reaktionsgase müssen entfernt werden, um die Emission von Gasen, die die Natur schädigen oder das Klima beeinflussen können, zu verhindern.

30 Zu den in Gaswäscheverfahren eingesetzten Waschlösungen existiert auch eine umfangreiche Patentliteratur. Grundsätzlich kann man dabei zwei unterschiedlichen Typen von Absorptions- bzw. Lösungsmitteln für die Gaswäsche unterscheiden:

Zum einen werden sog. physikalische Lösungsmittel eingesetzt, in denen nach erfolgter Absorption die gelösten Sauergase in molekularer Form vorliegen. Typische physikalische Lösungsmittel sind Cyclotetramethylensulfon (Sulfolan) und dessen Derivate, aliphatische Säureamide (Acetylmorpholin, N-Formylmorpholin), NMP (N-Methyl-pyrrolidon), Propylencarbonat, N-alkylierte Pyrrolidone und entsprechende Piperidone, Methanol und Gemische aus Dialkylethern von Polyethylenglykolen (Selexol®, Union Carbide, Danbury, Conn., USA).

40

Zum anderen werden chemische Lösungsmittel eingesetzt, deren Wirkungsweise auf chemischen Reaktionen beruht, bei denen nach erfolgter Absorption die gelösten Sau-

ergase in Form chemischer Verbindungen vorliegen. Beispielsweise werden bei den im industriellen Maßstab am häufigsten als chemische Lösungsmittel eingesetzten wässrigen Lösungen aus anorganischen Basen (z.B. Pottaschelösung im Benfield-Prozess) oder organischen Basen (z.B. Alkanolamine) beim Lösen von Sauergasen Ionen gebildet.

5

Das Lösungsmittel kann durch Membranverfahren, Erhitzen, Entspannen auf einen niedrigeren Druck oder Strippen regeneriert werden, wobei die ionischen Spezies zu Sauergasen zurück reagieren und/oder mittels Dampf abgestript werden. Nach dem

10 Regenerationsprozess kann das Lösungsmittel wiederverwendet werden.

Zuweilen ist es nicht erwünscht, die entfernten Sauergase einfach in die Atmosphäre zu leiten, sondern sie werden anderweitig genutzt oder entsorgt. Dies ist z.B. bei der Enhanced Oil Recovery der Fall. Hier wird das komprimierte Sauergas durch Verpressen in Erdöllagerstätten dazu genutzt, die technisch gewinnbare Erdölmenge des Feldes zu erhöhen. Selbst wenn das Sauergas nicht zur verbesserten Ausbeutung von Erdöllagerstätten genutzt wird, kann es aus Gründen des Klimaschutzes sinnvoll sein, das Sauergas in unterirdische Lagerstätten zu pressen oder in tiefe Wasserschichten in offenen Gewässern zu lösen.

20

Für diese Art der Weiterverwendung oder Entsorgung ist es erforderlich, dass die Sauergase ein Druckniveau aufweisen, das oberhalb des Normaldrucks liegt.

Aus der EP-A-768365 und US-A-5853680 ist es bekannt, aus unter einem Druck von 25 30 bar und mehr stehendem Erdgas, das CO₂ als Sauergas enthält, das CO₂ so zu separieren, dass das CO₂ anschließend auf einem Druckniveau von 10 bar vorliegt. Hierzu wird das behandlungsbedürftige Erdgas mit einer Absorptionsflüssigkeit, z.B. organischen Aminen wie Methyl-diethanolamin in Kontakt gebracht. Ein Verfahren zur Entfernung des CO₂ aus Erdgas, bei dem das CO₂ anschließend auf einem relativ hohen Druckniveau belassen wird, arbeitet energetisch ungünstiger als ein Verfahren, bei 30 dem das CO₂ auf Normaldruck entspannt wird. Der Grund hierfür ist darin zu sehen, dass die Regenerierung der mit CO₂ beladenen Absorptionsflüssigkeit, d.h. das Ausstreichen des CO₂, im Allgemeinen auf die Weise geschieht, dass die Absorptionsflüssigkeit entspannt und gleichzeitig oder anschließend aufgeheizt wird. Je niedriger nun das 35 Druckniveau bei der Entspannung der beladenen Absorptionsflüssigkeit, gewählt werden kann, desto weniger Wärmenergie muss beim anschließenden Aufheizen aufgewendet werden, um eine regenerierte Absorptionsflüssigkeit mit einem definierten Restgehalt an CO₂ zu erhalten.

40 Vor diesem Hintergrund steht einem Durchschnittsfachmann, der vor der Aufgabe steht, ein Sauergas auf einem hohen Druckniveau bereitzustellen, das er durch Regenerierung einer mit dem Sauergas beladenen Absorptionsflüssigkeit gewinnt, 2

Alternativen zur Verfügung. Bei der ersten Alternative geht er vor wie in den beiden vorgenannten Schutzrechten beschrieben. Bei der zweiten Alternative entspannt er die mit dem Sauergas beladene Absorptionsflüssigkeit bis auf Normaldruck und erhöht anschließend das Druckniveau der benötigten Sauergasmenge wieder mittels üblicher

5 Verfahren, z.B. durch einen Kompressor. Welche dieser beiden Alternativen unter energetischen Aspekten die günstigere ist, hängt von vielerlei Randbedingungen ab. Bei der 1. Alternative muss er aus den oben beschriebenen Gründen bei der Regenerierung der Absorptionsflüssigkeit zusätzlich Energie aufwenden. Bei der 2. Alternative wird zwar für die Regenerierung der Absorptionsflüssigkeit weniger Energie
10 benötigt, zusätzliche Energie ist jedoch zum Betreiben der Kompressoren aufzuwenden.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es somit, ein wirtschaftliches Verfahren bereitzustellen, mit dem es möglich ist, Fluidströme von den darin als Verunreinigungen enthaltenen H₂S-haltigen Sauergasen zu befreien und die Sauergasströme auf einem
15 hohen Druckniveau bereitzustellen.

Demgemäß wurde ein Verfahren gefunden zur Gewinnung eines unter einem Druck von 3 bis 30 bar stehenden Sauergasstroms durch Entfernung der Sauergase aus einem Fluidstrom, der H₂S als Sauergas und ggf. andere Sauergase als Verunreinigungen enthält, wobei der molare Anteil an H₂S, bezogen auf die Gesamtmenge an Sauergasen mindestens 50 mol-% beträgt, indem man

20 a) man in wenigstens einem Absorptionsschritt den Fluidstrom mit einem flüssigen Absorptionsmittel in innigen Kontakt bringt und so einen von Sauergasen weitgehend gereinigten Fluidstrom und ein mit Sauergasen beladenes flüssiges Absorptionsmittel erzeugt (Schritt a),
25 b) den von Sauergasen weitgehend gereinigten Fluidstrom und das mit Sauergasen beladene flüssige Absorptionsmittel voneinander trennt (Schritt b),
30 c) das mit Sauergasen beladene flüssige Absorptionsmittel durch Aufheizen und ggf. Entspannen oder Strippen in einen Sauergasstrom mit einem Druck von 3 bis 30 bar und ein regeneriertes flüssiges Absorptionsmittel auf trennt (Schritt c),
35 d) das regenerierte flüssige Absorptionsmittel in einen Wärmetauscher führt und dort abkühlt, indem man mit einem Teil seiner Wärmeenergie das mit Sauergasen beladene flüssige Absorptionsmittel in Schritt (c) aufheizt (Schritt d),
40 e) das regenerierte flüssige Absorptionsmittel in Schritt a) zurückführt (Schritt e).

Das erfindungsgemäße Absorptionsmittel bzw. das erfindungsgemäße Verfahren ist zur Entfernung von Sauergasen aus Fluidströmen geeignet, die mindestens 50, bevor-

zugt mindestens 75 mol-% H₂S, bezogen auf die Gesamtmenge an Sauergasen im Fluidstrom, enthalten. Bei den anderen Sauergasen handelt es sich insbesondere um CO₂, COS, Mercaptane, SO₃, SO₂, CS₂ und HCN. Besonders günstig liegt der Anteil von CO₂ an den sonstigen Sauergasen bei mindestens 50 mol-%.

5

Fluide, welche die Sauergase enthalten, enthalten neben den Saugasen inerte Bestandteile, d.h. solche innerte Gas- und Flüssigkeitsbestandteile, die von den Absorptionsmittel nicht oder nicht in nennenswertem Umfang absorbiert werden. Bei den Fluiden handelt es einerseits um Gase, wie Erdgas, Synthesegas, Koksofengas, Kohlevergasungsgas, Kreisgas und Verbrennungsgase und andererseits mit dem Absorptionsmittel im Wesentlichen nicht mischbare Flüssigkeiten, wie LPG (Liquefied Petroleum Gas) oder NGL (Natural Gas Liquids). Beispiele für inerte Bestandteile sind leichtflüchtige Kohlenwasserstoffe, bevorzugt C₁- bis C₄-Kohlenwasserstoffe, z.B. Methan, ferner Stickstoff und Wasserstoff.

10

Der behandlungsbedürftige Fluidstrom steht im Allgemeinen unter einem Druck von 1 bis 200 bar bevorzugt 3 bis 150 bar, besonders bevorzugt 10 bis 100 bar.

Als Absorptionsmittel eignen sich praktisch alle üblichen Absorptionsmittel.

15

Bevorzugte Absorptionsmittel sind z.B. chemische Lösungsmittel ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus

20

- Lösungen bestehend hauptsächlich aus aliphatischen oder cycloaliphatischen Aminen mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, Alkanolaminen mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, cyclischen Aminen bei denen 1 oder 2 Stickstoffatome zusammen mit 1 oder 2 Alkandiylgruppen 5-, 6- oder 7-gliedrige Ringe bilden, Mischungen der vorstehenden Lösungen, wässrige Lösungen der vorstehenden Mischungen und Lösungen,

25

- wässrige Lösungen enthaltend Salze von Aminosäuren
- wässrige Pottaschelösungen, die ggf. Piperazin oder Methylethanolamin enthalten

30

- wässrige NaOH-Lauge oder Kalkmilch.

35

Besonders bevorzugt werden als chemisches Lösungsmittel Lösungen, bestehend hauptsächlich aus 3-Dimethylamino-1-propanol (DIMAP), N,N,N',N'-Tetramethyl-1,3-propandiamin (TMPDA), Monoethanolamin (MEA), Diethanolamin (DEA), Triethanolamin (TEA), Diethylethanolamin (DEEA), Diisopropylamin (DIPA), Aminoethoxyethanol

(AEE) und Methyldiethanolamin (MDEA) Mischungen der vorstehenden Lösungen und wässrige Lösungen der vorstehenden Mischungen und Lösungen, eingesetzt.

Ganz besonders bewährt hat sich das in dem US-Patent US 4,336,233 beschriebene

5 Absorptionsmittel. Es handelt sich dabei um eine wässrige Lösung von Methyldiethanolamin (MDEA) und Piperazin als Absorptionsbeschleuniger oder Aktivator. Die dort beschriebene Waschflüssigkeit enthält 1,5 bis 4,5 mol/l Methyldiethanolamin (MDEA) und 0,05 bis 0,8 mol/l, bevorzugt bis zu 0,4 mol/l Piperazin.

10 Bezüglich weiterer bevorzugter chemischer Lösungsmittel wird Bezug genommen auf DE-A-10306254, DE-A-10210729, DE-A-10139453, und EP-A-1303345.

Als Absorptionsmittel haben sich weiterhin physikalisches Lösungsmittel, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Cyclotetramethylensulfon (Sulfolan) und dessen Derivate, aliphatische Säureamide (Acetilmorpholin, N-Formylmorpholin), NMP (N-Methylpyrrolidon), Propylencarbonat, N-alkylierte Pyrrolidone und entsprechende Piperidone, Methanol und Gemische aus Dialkylethern von Polyethylenglykolen bewährt.

20 Das an sauren Gasbestandteilen reiche Ausgangsgas (Rohgas) wird in einem Absorptionsschritt in einem Absorber in Kontakt mit dem erfindungsgemäßen Absorptionsmittel gebracht, wodurch die sauren Gasbestandteile zumindest teilweise ausgewaschen werden.

25 Als Absorber fungiert vorzugsweise eine in üblichen Gaswäsche-Verfahren eingesetzte Waschvorrichtung. Geeignete Waschvorrichtungen sind beispielsweise Füllkörper, Packungs- und Bodenkolonnen, Radialstromwäscher, Strahlwäscher, Venturi-Wäscher und Rotations-Sprühwäscher, bevorzugt Packungs-, Füllkörper- und Bodenkolonnen, besonders bevorzugt Packungs- und Füllkörperkolonnen. Die Behandlung des Fluidstroms mit dem Absorptionsmittel erfolgt dabei bevorzugt in einer Kolonne im Gegenstrom. Das Fluid wird dabei im Allgemeinen in den unteren Bereich und das Absorptionsmittel in den oberen Bereich der Kolonne eingespeist.

30 Das erfindungsgemäße Verfahren kann einen oder mehrere, insbesondere zwei, aufeinanderfolgende Absorptionsschritte umfassen. Die Absorption kann in mehreren aufeinanderfolgenden Teilschritten durchgeführt werden, wobei das die sauren Gasbestandteile enthaltende Rohgas in jedem der Teilschritte mit jeweils einem Teilstrom des Absorptionsmittels in Kontakt gebracht wird.

40 Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform wird das erfindungsgemäße Verfahren so durchgeführt, dass das die sauren Gase enthaltende Fluid in einem Absorptionsschritt mit dem flüssigen Absorptionsmittel bei einer Temperatur von 30 bis 100°C, bevorzugt 40 bis 90°C und insbesondere 50 bis 80°C behandelt wird. Der Gesamtdruck beträgt

im Absorptionsschritt bevorzugt 3 bis 150 bar, besonders bevorzugt 10 bis 100, im Allgemeinen 1 bis 200 bar.

Aus dem mit den sauren Gasbestandteilen beladenen Absorptionsmittel können die sauren Gasbestandteile in üblicher Weise (analog zu den nachfolgend zitierten Publikationen) in einem Regenerationsschritt freigesetzt werden, wobei ein regeneriertes Absorptionsmittel erhalten wird. Im Regenerationsschritt wird die Beladung des Absorptionsmittels verringert und das erhaltene regenerierte Absorptionsmittel wird vorzugsweise anschließend in den Absorptionsschritt zurückgeführt.

Bevorzugt beinhaltet der Regenerationsschritt Schritt (c) noch vor der Aufheizung eine vorgeschaltete Druckentspannung des beladenen Absorptionsmittels von einem hohen Druck, wie er bei der Durchführung des Absorptionsschritts herrscht, auf einen niedrigeren Druck. Die Druckentspannung kann beispielsweise mittels eines Drosselventils und/oder einer Entspannungsturbine geschehen. Die Regeneration mit einer Entspannungsstufe ist beispielsweise beschrieben in den Druckschriften US 4,537,753 und US 4,553,984.

Falls bei dieser Druckentspannung das flüssige Absorptionsmittel auf einen Druck entspannt wird, der unterhalb des gewünschten Drucks des gemäß Schritt (c) abgetrennten Sauergases liegt, wird der Druck des flüssigen Absorptionsmittel anschließend, d.h. noch vor dem Aufheizen, bevorzugt mittels einer Pumpe entsprechend erhöht.

Die Erhöhung des Drucks des beladenen flüssigen Absorptionsmittels auf mindestens den Druck, den das Sauergas in Schritt (c) haben soll, ist selbstverständlich auch dann erforderlich, wenn keine vorgeschaltete Druckentspannung vorgenommen wird und der Druck, bei dem die Absorption (Schritt (a)) vorgenommen wird niedriger ist als der Druck, auf den das Sauergas in Schritt (c) gebracht wird.

Die Freisetzung der sauren Gasbestandteile im mittels Aufheizen durchgeführten Regenerationsschritt wird im Allgemeinen in einer Kolonne, beispielsweise in einer Entspannungskolonne, z.B. einem senkrecht oder waagerecht eingebauten Flash-Behälter oder einer Gegenstromkolonne mit Einbauten, erfolgen. Es können mehrere Entspannungskolonnen hintereinandergeschaltet werden, in denen bei unterschiedlichen Drücken regeneriert wird. Beispielsweise kann in einer Vorentspannungskolonne bei hohem Druck, der typischerweise ca. 1,5 bar oberhalb des Partialdrucks der sauren Gasbestandteile im Absorptionsschritt liegt, und in einer Hauptentspannungskolonne bei einem Druck von 3 bis 30 bar, regeneriert werden. Die Untergrenze des bevorzugten Druckbereichs liegt bei 5 bar. Die Obergrenze des bevorzugten Druckbereichs liegt bevorzugt bei 20, besonders bevorzugt bei 10 bar.

Im Regenerationsschritt wird das beladene flüssige Absorptionsmittel auf zweierlei Weise aufgeheizt. Zum einen wird ihm von Extern Wärmeenergie zugeführt. Zum anderen erfolgt das Aufheizen durch Wärmetausch mit dem im Regenerationsschritt erzeugten regenerierten flüssigen Absorptionsmittel.

5

Die Zuführung der Wärme von Extern kann z.B. so erfolgen, dass in der Kolonne, in der die Aufheizung und ggf. zusätzlich die Entspannung oder das Strippen vorgenommen wird, das sich im Kolonnensumpf sammelnde regenerierte flüssige Absorptionsmittel aufgekocht wird. Dies geschieht bevorzugt, indem man vom Kolonnensumpf einen Strom des regenerierten flüssigen Absorptionsmittels abzieht, in einen Aufkocher führt und von dort in den Kolonnensumpf zurückleitet.

10

Die Regeneration kann durch Entspannung oder Strippen zusätzlich unterstützt werden.

15

Das erfindungsgemäße Verfahren wird nachfolgend anhand der Figur 1 erläutert.

20

In Figur 1 ist schematisch eine Vorrichtung dargestellt, bei der die Absorptionsstufe einstufig und die Entspannungsstufe zweistufig durchgeführt werden. Das Ausgangsgas (nachfolgend auch als Feedgas bezeichnet) wird über Leitung 1 in den unteren Bereich des Absorbers 2 eingespeist. Beim Absorber 2 handelt es sich um eine Kolonne, die mit Füllkörpern gepackt ist, um den Massen- und Wärmeaustausch zu bewirken. Alternativ kann die Kolonne auch als Glocken-, Ventil- oder Siebboden-Kolonne ausgeführt sein. Das Absorptionsmittel, bei dem es sich um regeneriertes Absorptionsmittel mit einem geringen Restgehalt an sauren Gasen handelt, wird über die Leitung 3 auf den Kopf des Absorbers 2 im Gegenstrom zu dem Feedgas aufgegeben. Das an sauren Gasen angereicherte Gas verlässt den Absorber 2 über Kopf (Leitung 4). Das mit sauren Gasen angereicherte Absorptionsmittel verlässt den Absorber 2 am Boden über Leitung 5 und wird in den oberen Bereich der Hochdruck-Entspannungs-30 kolonne 6 eingeleitet, die im Allgemeinen bei einem Druck betrieben wird, der oberhalb des Partialdrucks der Sauergase des dem Absorber zugeführten Feedgases liegt. Die Entspannung des beladenen flüssigen Absorptionsmittels erfolgt im Allgemeinen mit Hilfe üblicher Vorrichtungen, beispielsweise eines Stand-Regelventils, einer hydraulischen Turbine oder einer umgekehrt laufenden Pumpe. Bei der Entspannung wird der größte Teil der gelösten nicht-sauren Gase sowie ein kleiner Teil der sauren Gase freigesetzt. Diese Gase werden über Leitung 7 aus der Hochdruck-Entspannungskolonne 6 über Kopf ausgeschleust.

35

Das Absorptionsmittel, das nach wie vor mit dem Großteil der sauren Gase beladen ist, verlässt die Hochdruck-Entspannungskolonne über Leitung 8 und wird je nach Bedarf mit der Pumpe 18 auf einen höheren Druck verdichtet und anschließend im Wärmetauscher 9 aufgeheizt. Durch den Wärmeeintrag kann ein Großteil der sauren Gase frei-

40

gesetzt werden. Das aufgeheizte Absorptionsmittel wird in den oberen Bereich einer Entspannungskolonne 10 eingeleitet, die mit einer Füllkörperpackung ausgerüstet ist, um eine große Oberfläche zu erzielen und so die Freisetzung des Sauergases und die Einstellung des Gleichgewichts zu bewirken. Alternativ kann die Kolonne auch als Glöckchen-, Ventil- oder Siebboden-Kolonne ausgeführt sein. Die Entspannungskolonne 10 wird bei Drucken zwischen 3 und 30 bar betrieben. Bereits beim Eintritt in die Entspannungskolonne 10 wird ein Großteil des gelösten Sauergases freigesetzt. Weiteres Sauergas wird durch Strippen in der Kolonne praktisch vollständig freigesetzt. Das Absorptionsmittel wird auf diese Weise regeneriert. Am Kopf der Entspannungskolonne 10 ist ein Rückflusskühler 11 mit einem Auffangbehälter 12 vorgesehen, um die freigesetzten sauren Gase zu kühlen und einen Teil des Dampfes zu kondensieren. Die Hauptmenge des sauren Gases verlässt den Rückflusskühler 11 über Leitung 13. Das Kondensat wird mittels Pumpe 14 auf den Kopf der Entspannungskolonne 10 zurückgepumpt. Das regenerierte Absorptionsmittel, das nur noch einen geringen Teil des Sauergases enthält, verlässt die Entspannungskolonne 10 am Boden über Leitung 15 und wird zur Wärmerückgewinnung in den Wärmeaustauscher 9 gegeben und anschließend mittels Pumpe 16 über Leitung 3 auf den Kopf des Absorbers 2 aufgegeben. Um den Wärmeintrag in Entspannungskolonne 10 zu bewirken, wird ein Teil des regenerierten Absorptionsmittels vor Wärmetauscher 9 aus Leitung 15 abgezogen und in einen Aufkocher geleitet. Das dort erwärmte regenerierte Absorptionsmittel wird anschließend in den internen Teil der Entspannungskolonne 10 zurückgeführt.

Der Wärmerückgewinnung kommt bei diesem Verfahren eine besondere Bedeutung zu, da sich durch den gegenüber dem Stand der Technik erhöhten Betriebsdruck im Stripper höhere Sumpfablauftemperaturen einstellen, als dies üblicherweise der Fall ist. Dementsprechend größer ist auch die im Wärmeaustauscher 9 zurückgewinnbare Energie. Über Leitung 17 kann Frischwasser zum Ausgleich des mit den Gasen ausgetragenen Wassers eingespeist werden.

Die auf diese Weise gewonnenen Sauergasströme können, für den Fall, dass sie von Erdöl oder von einer aus einer Erdöllagerstätte stammenden Erdgas abgetrennt wurden, dazu genutzt werden, dass man das Sauergas in die Erdöllagerstätte zurückleitet. Dadurch wird die Ergiebigkeit der Eröllagerstätte erhöht.

Für den Fall, dass man die Sauergase durch Abtrennung von Verbrennungsgases gewonnen hat, kann das Sauergas aus Gründen des Klimaschutzes in unterirdische Lagerstätten geleitet oder in tiefe Wasserschichten in offenen Gewässern zu gelöst werden.

Experimenteller Teil

Beispiel 1

Es wurde eine Modellrechnung durchgeführt für die erfundungsgemäße Behandlung eines Gasstroms in einer Anlage gemäß Figur 1. Die wichtigsten Verfahrensparameter und die Zusammensetzung des Feedgas kann Tabelle 1 entnommen werden. Als flüssiges Absorptionsmittel wurde ein wässrige Lösung, enthaltend Methyldiethanolamin und Piperazin, eingesetzt. Das Ergebnis der Berechnung ist in Figur 2 wiedergegeben. Dort ist die erforderliche Leistung des Reboilers 19 (relative reboiler duty), die erforderlich ist, um das mit Sauergas beladene Absorptionsmittel auf einen definierten Wert zu verringern, gegen den Druck, der am Kopf der Entspannungskolonne 10 eingestellt wird (total pressure condenser) und die sich daraus ergebene Temperatur im Sumpf der Entspannungskolonne 10 (stripper bottom temperature), aufgetragen. Die Modellrechnung zeigt, dass für Druckbereiche ab 3 bar im Rahmen des Verfahrens keine zusätzliche Energie aufgewendet werden muss, um Sauergase mit einem hohen Druckniveau bereitzustellen. Darin unterscheidet sich das Verfahren grundsätzlich von den bekannten Verfahren, bei denen die Entspannung auf ein niedriges Druckniveau vorgenommen wird und die Druckerhöhung anschließend durch Kompressoren vorgenommen wird.

20

Tabelle 1

Feedgasmenge [kmol/h]	1194
Feedgaszusammensetzung	
H ₂ O [%]	0,005
CO ₂ [%]	4,890
H ₂ S [%]	13,529
C ₂ H ₆ [%]	4,420
C ₃ H ₈ [%]	3,710
N ₂ [%]	2,540
CH ₄ [%]	70,907
T Feedgas [°C]	29
p Feedgas [bara]	60,71

Beispiel 2 (zum Vergleich)

25 Die oben beschriebene Modellrechnung wurde wiederholt, wobei alle Parameter bis auf das Verhältnis von der CO₂- zur H₂S-Konzentration gleich gewählt wurden; dieses Verhältnis betrug hier 2,75.

30 Man erkennt, dass hier die Leistung des Reboilers bei Drücken von 10 bar und mehr auf einem hohen Niveau verharrt.

Patentansprüche

1: Verfahren zur Gewinnung eines unter einem Druck von 3 bis 30 bar stehenden Sauergasstroms durch Entfernung der Sauergase aus einem Fluidstrom, der H₂S und ggf. andere Sauergase als Verunreinigungen enthält, wobei der molare Anteil an H₂S, bezogen auf die Gesamtmenge an Sauergasen mindestens 50 mol-% beträgt, indem man

5 a) in wenigstens einem Absorptionsschritt den Fluidstrom mit einem flüssigen Absorptionsmittel in innigen Kontakt bringt und so einen von Sauergasen weitgehend gereinigten Fluidstrom und ein mit Sauergasen beladenes flüssiges Absorptionsmittel erzeugt (Schritt a),

10 b) den von Sauergasen weitgehend gereinigten Fluidstrom und das mit Sauergasen beladene flüssige Absorptionsmittel voneinander trennt (Schritt b),

15 c) das mit Sauergasen beladene flüssige Absorptionsmittel durch Aufheizen und ggf. Entspannen oder Strippen in einen Sauergasstrom mit einem Druck von 3 bis 30 bar und ein regeneriertes flüssiges Absorptionsmittel

20 20 a) auf trennt (Schritt c)

25 d) das regenerierte flüssige Absorptionsmittel in einen Wärmetauscher führt und dort abkühlt, indem man mit einem Teil seiner Wärmeenergie das mit Sauergasen beladene flüssige Absorptionsmittel in Schritt (c) aufheizt (Schritt d)

30 e) das regenerierte flüssige Absorptionsmittel in Schritt a) zurückführt (Schritt e).

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei man als flüssiges Absorptionsmittel ein chemisches Lösungsmittel, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus

35 - Lösungen bestehend hauptsächlich aus aliphatischen oder cycloaliphatischen Aminen mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, Alkanolaminen mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, cyclischen Aminen, bei denen 1 oder 2 Stickstoffatome zusammen mit 1 oder 2 Alkandiylgruppen 5-, 6- oder 7-gliedrige Ringe bilden, Mischungen der vorstehenden Lösungen, wässrige Lösungen der vorstehenden Mischungen und Lösungen,

40 - wässrige Lösungen enthaltend Salze von Aminosäuren

- wässrige Pottaschelösungen, die ggf. Piperazin oder Monoethanolamin (MEA) enthalten
- wässrige NaOH-Lauge oder Kalkmilch

5 einsetzt.

3. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei man als Absorptionsmittel ein physikalisches Lösungsmittel, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Cyclotetramethylensulfon (Sulfolan) und dessen Derivaten, aliphatische Säureamide (Acetilmorpholin, N-Formylmorpholin), NMP (N-Methylpyrrolidon), Propylenkarbonat, N-alkylierte Pyrrolidone und entsprechende Piperidone, Methanol und Gemische aus Dialkylethern von Polyethylenglykolen, einsetzt.

15 4. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei man als Waschlösung eine wässrige Lösung, enthaltend Methyldiethanolamin und Piperazin, einsetzt.

20 5. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei man in Schritt (a) ein flüssiges Absorptionsmittel einsetzt, das Wasser enthält und man Schritt (c) durchführt, indem man das aufgeheizte mit Sauergasen beladene flüssige Absorptionsmittel auf den Kopf einer Kolonne leitet und dort in der Kolonne im Gegenstrom zu einem Wasserdampfstrom zum Boden der Kolonne führt, und man 25 den Wasserdampfstrom erzeugt, indem man das dort gebildet regenerierte flüssige Absorptionsmittel so weit erhitzt, dass das in dem zu regenerierenden flüssigen Absorptionsmittel enthaltene Wasser teilweise verdampft.

30 6. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei in Schritt (d) im Wärmetauscher die Temperaturdifferenz zwischen dem austretenden regenerierten flüssigen Absorptionsmittel und dem eintretenden beladenen flüssigen Absorptionsmittel 5 bis -100°K beträgt.

35 7. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei die Temperaturdifferenz zwischen dem in Schritt (a) in den Wärmetauscher eintretenden regenerierten flüssigen Absorptionsmittel und dem aus dem Wärmetauscher austretenden regenerierten flüssigen Absorptionsmittel 50 bis 200°K beträgt.

40 8. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei es sich bei den im Fluidstrom enthaltenden Sauergasen um eine Mischung handelt, die neben H₂S andere Sauergase, ausgewählt aus einer Gruppe bestehend aus CO₂, H₂S, COS, Mercaptane SO₃, SO₂, CS₂ und HCN, enthält.

9. Verfahren nach Anspruch 8, wobei der Anteil von CO₂ an den sonstigen Sauer-gasen mindestens 50 mol-% beträgt.
- 5 10. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dass man das man den Sauergasstrom in unterirdische Lagerstätten leitet, in tiefen Wasserschichten von offenen Gewässern löst oder in Erdöllagerstätten leitet.

FIG.1

1/2

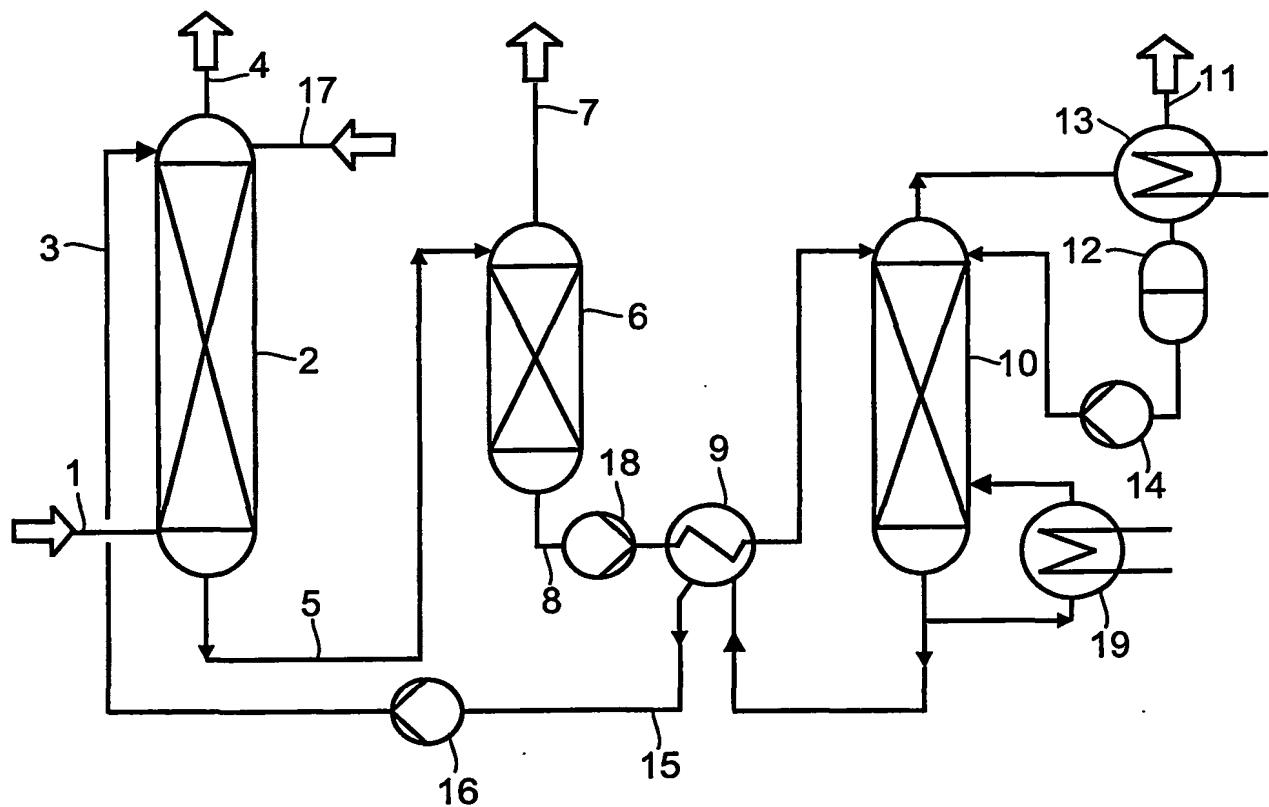
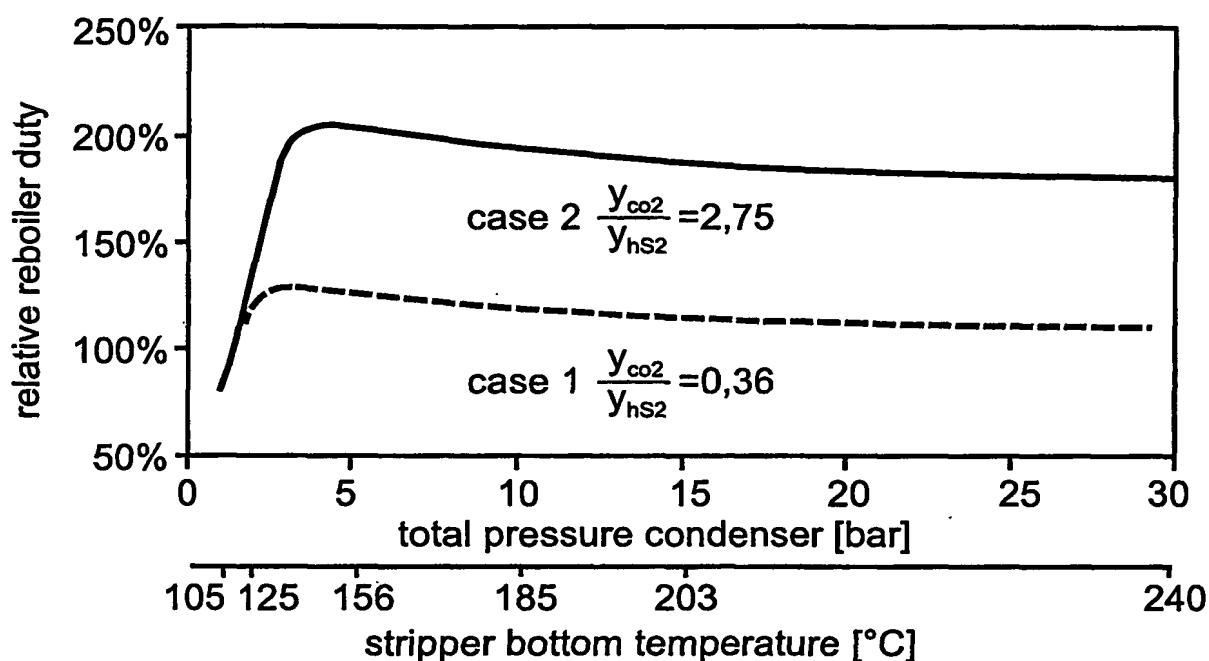


FIG.2

2/2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/012512

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C10G70/06 C10L3/10 B01D53/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C10G C10L B01D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, COMPENDEX, INSPEC

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 853 012 A (BATTEUX ET AL) 1 August 1989 (1989-08-01)	1,2,5-10
Y	column 2, line 46 - column 3, line 56; figures	3,4
Y	US 4 498 911 A (DEAL ET AL) 12 February 1985 (1985-02-12) abstract; figures	3
A	US 5 853 680 A (IIJIMA ET AL) 29 December 1998 (1998-12-29) cited in the application	1-3,5-10
Y	column 3, lines 15-20; figure 1	4
A	US 4 085 192 A (VAN SCOV ET AL) 18 April 1978 (1978-04-18) claims; figure 1	1-10
		-/-

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

*** Special categories of cited documents :**

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the International filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

15 February 2005

Date of mailing of the International search report

24/02/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patenttaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bertrand, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/012512

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	WO 2004/085036 A (UHDE GMBH; MENZEL, JOHANNES) 7 October 2004 (2004-10-07) claims	1-10
P, X	WO 03/092862 A (LURGI AG; KOSS, ULRICH; WEISS, MAX-MICHAEL; TORK, THOMAS) 13 November 2003 (2003-11-13) claim 1; figure 1; examples	1-10
P, X	WO 2004/071624 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT; GROSSMANN, CHRISTOPH; ASPRION, NORBERT) 26 August 2004 (2004-08-26) claim 1; figures 1,2	1-10
P, X	WO 2004/082809 A (BP EXPLORATION OPERATING COMPANY LIMITED; CANADA CHEMICAL CORPORATION;) 30 September 2004 (2004-09-30) abstract; claims 1,5-10,22; figure 1	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/012512

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
US 4853012	A	01-08-1989	FR CA DE EP WO JP NO	2600554 A1 1308234 C 3765233 D1 0271556 A1 8800085 A1 1500094 T 880864 A ,B,	31-12-1987 06-10-1992 31-10-1990 22-06-1988 14-01-1988 19-01-1989 08-03-1988
US 4498911	A	12-02-1985	CA	1205981 A1	17-06-1986
US 5853680	A	29-12-1998	JP AU AU DE DE EP	9100478 A 705423 B2 5628196 A 69608062 D1 69608062 T2 0768365 A1	15-04-1997 20-05-1999 10-04-1997 08-06-2000 23-11-2000 16-04-1997
US 4085192	A	18-04-1978	AU CA DE FR GB IT JP JP JP	6877874 A 1033541 A1 2422581 A1 2228719 A1 1469693 A 1012207 B 1205693 C 50015783 A 58039564 B	13-11-1975 27-06-1978 28-11-1974 06-12-1974 06-04-1977 10-03-1977 11-05-1984 19-02-1975 31-08-1983
WO 2004085036	A	07-10-2004	DE WO	10313438 A1 2004085036 A2	04-11-2004 07-10-2004
WO 03092862	A	13-11-2003	DE WO EP	10219900 A1 03092862 A1 1503846 A1	20-11-2003 13-11-2003 09-02-2005
WO 2004071624	A	26-08-2004	DE WO	10306254 A1 2004071624 A1	26-08-2004 26-08-2004
WO 2004082809	A	30-09-2004	WO	2004082809 A1	30-09-2004

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/012512

A. KLASSEFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C10G70/06 C10L3/10 B01D53/14

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C10G C10L B01D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, COMPENDEX, INSPEC

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ^a	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 853 012 A (BATTEUX ET AL) 1. August 1989 (1989-08-01)	1,2,5-10
Y	Spalte 2, Zeile 46 – Spalte 3, Zeile 56; Abbildungen	3,4
Y	US 4 498 911 A (DEAL ET AL) 12. Februar 1985 (1985-02-12) Zusammenfassung; Abbildungen	3
A	US 5 853 680 A (IIJIMA ET AL) 29. Dezember 1998 (1998-12-29) in der Anmeldung erwähnt	1-3,5-10
Y	Spalte 3, Zeilen 15-20; Abbildung 1	4
A	US 4 085 192 A (VAN SCY ET AL) 18. April 1978 (1978-04-18) Ansprüche; Abbildung 1	1-10
		-/-

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldeatum veröffentlicht worden ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenlegung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldeatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem Internationalen Anmeldeatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist
"8" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche	Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts
15. Februar 2005	24/02/2005
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Bertrand, S

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen	
PCT/EP2004/012512	

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,X	WO 2004/085036 A (UHDE GMBH; MENZEL, JOHANNES) 7. Oktober 2004 (2004-10-07) Ansprüche	1-10
P,X	WO 03/092862 A (LURGI AG; KOSS, ULRICH; WEISS, MAX-MICHAEL; TORK, THOMAS) 13. November 2003 (2003-11-13) Anspruch 1; Abbildung 1; Beispiele	1-10
P,X	WO 2004/071624 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT; GROSSMANN, CHRISTOPH; APRION, NORBERT) 26. August 2004 (2004-08-26) Anspruch 1; Abbildungen 1,2	1-10
P,X	WO 2004/082809 A (BP EXPLORATION OPERATING COMPANY LIMITED; CANADA CHEMICAL CORPORATION;) 30. September 2004 (2004-09-30) Zusammenfassung; Ansprüche 1,5-10,22; Abbildung 1	1-10

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/012512

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 4853012	A	01-08-1989	FR CA DE EP WO JP NO	2600554 A1 1308234 C 3765233 D1 0271556 A1 8800085 A1 1500094 T 880864 A , B,		31-12-1987 06-10-1992 31-10-1990 22-06-1988 14-01-1988 19-01-1989 08-03-1988
US 4498911	A	12-02-1985	CA	1205981 A1		17-06-1986
US 5853680	A	29-12-1998	JP AU AU DE DE EP	9100478 A 705423 B2 5628196 A 69608062 D1 69608062 T2 0768365 A1		15-04-1997 20-05-1999 10-04-1997 08-06-2000 23-11-2000 16-04-1997
US 4085192	A	18-04-1978	AU CA DE FR GB IT JP JP JP	6877874 A 1033541 A1 2422581 A1 2228719 A1 1469693 A 1012207 B 1205693 C 50015783 A 58039564 B		13-11-1975 27-06-1978 28-11-1974 06-12-1974 06-04-1977 10-03-1977 11-05-1984 19-02-1975 31-08-1983
WO 2004085036	A	07-10-2004	DE WO	10313438 A1 2004085036 A2		04-11-2004 07-10-2004
WO 03092862	A	13-11-2003	DE WO EP	10219900 A1 03092862 A1 1503846 A1		20-11-2003 13-11-2003 09-02-2005
WO 2004071624	A	26-08-2004	DE WO	10306254 A1 2004071624 A1		26-08-2004 26-08-2004
WO 2004082809	A	30-09-2004	WO	2004082809 A1		30-09-2004